

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-057453

(43)Date of publication of application : 01.03.1994

(51)Int.Cl.

C23F 1/18

(21)Application number : 04-211575

(71)Applicant : ASAHI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 07.08.1992

(72)Inventor : OTA KOJI
NAKAGISHI TETSUYUKI

(54) COMPOSITION FOR ETCHING COPPER OR COPPER ALLOY AND ETCHING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a composition for etching copper capable of etching work small in side etch by preparing a composition containing a specific content ratio of cupric chloride, hydrochloric acid, a 2-aminobenzothiazole based compound and polyethyleneglycol.

CONSTITUTION: The composition for etching copper or copper alloy containing 100-300g/l cupric chloride, 50-100g/l hydrochloric acid as free hydrochloric acid, 0.05-0.2wt.% 2-aminobenzothiazole compound (2-aminobenzothiazole or the like) expressed by a formula (X is H, NO₂, CH₃O, C) and 0.02-2.0wt.% polyethyleneglycol (ethyleneglycol or the like) expressed by a formula, HO(CH₂ CH₂)_nH (n=1-130) is prepared. As a result, the composition for etching suppressed in side etch and capable of corresponding to form a fine pattern is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3387528

[Date of registration] 10.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-57453

(43)公開日 平成 6年(1994) 3月 1日

(51)Int.Cl.⁵

C 2 3 F 1/18

識別記号

庁内整理番号

8414-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-211575

(22)出願日 平成 4年(1992) 8月 7日

(71)出願人 000213840

朝日化学工業株式会社

大阪市中央区北浜 4丁目 7番28号

(72)発明者 大田 幸次

大阪市中央区北浜 4丁目 7番28号 朝日化学工業株式会社内

(72)発明者 中岸 徹行

大阪市中央区北浜 4丁目 7番28号 朝日化学工業株式会社内

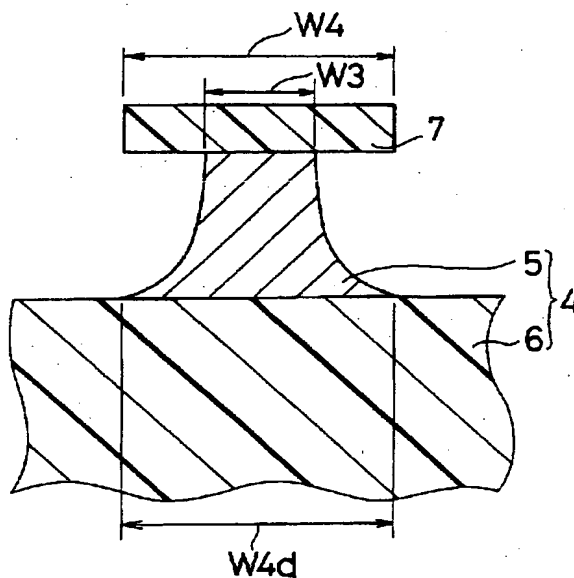
(74)代理人 弁理士 西教 圭一郎 (外 1名)

(54)【発明の名称】 銅または銅合金のエッチング用組成物およびそのエッチング方法

(57)【要約】

【目的】 銅または銅合金のエッチングを行う際のサイドエッチを抑制し、微細パターン化に対応する。

【構成】 塩化第2銅水溶液、塩酸、2-アミノベンゾチアゾール系化合物およびポリエチレングリコールの混合物を銅または銅合金のエッチング用組成物として用いる。あるいは上記成分にボリアミン化合物を混合する。



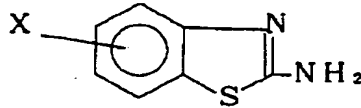
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分a, b, cおよびdを含むことを特徴とする銅または銅合金のエッチング用組成物。

a) 塩化第2銅



*

* b) 塩酸

c) 下記化学式 (I) で示される2-アミノベンゾチアゾール系化合物

【化1】

(I I I)

ただし、X: H, NO₂, CH₃O, Cl

d) 下記化学式 (I I) で示されるポリエチレングリコール

【化2】 HO (CH₂CH₂O)_n H (I I)

ただし、n = 1 ~ 130

【請求項2】 下記成分eを含むことを特徴とする請求項1記載の銅または銅合金のエッチング用組成物。

e) 下記化学式 (I I I) で示されるポリアミン化合物およびその塩酸塩、硫酸塩およびリン酸塩

【化3】

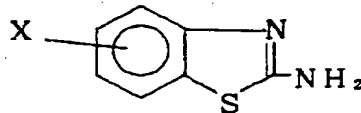
H₂N (CH₂CH₂NH)_n H (I I I)

ただし、n = 1 ~ 5

【請求項3】 成分aの塩化第2銅を100 ~ 300 g/L含有することを特徴とする請求項1記載の銅または銅合金のエッチング用組成物。

【請求項4】 成分bの塩酸中を遊離塩酸として50 ~ 100 g/L含有することを特徴とする請求項1記載の銅または銅合金のエッチング用組成物。

【請求項5】 成分cの2-アミノベンゾチアゾール系*



(I I I)

ただし、X: H, NO₂, CH₃O, Cl

d) 下記化学式 (I I) で示されるポリエチレングリコール

【化5】

HO (CH₂CH₂O)_n H (I I)

ただし、n = 1 ~ 130

【請求項9】 前記銅または銅合金のエッチング用組成物が下記成分eを含むことを特徴とする請求項8記載の銅または銅合金のエッチング方法。

e) 下記化学式 (I I I) で示されるポリアミン化合物およびその塩酸塩、硫酸塩およびリン酸塩

【化6】

H₂N (CH₂CH₂NH)_n H (I I I)

ただし、n = 1 ~ 5

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、銅および銅合金をフォトリソグラフィによって加工する際に使用する銅または銅合金のエッチング用組成物またはそのエッチング方法に

※化合物を0.05 ~ 0.2重量%含有することを特徴とする請求項1記載の銅または銅合金のエッチング用組成物。

【請求項6】 成分dのポリエチレングリコールを0.02 ~ 2.0重量%含有することを特徴とする請求項1記載の銅または銅合金のエッチング用組成物。

【請求項7】 成分eのポリアミン化合物およびその塩を0.01 ~ 1.0重量%含有することを特徴とする請求項1記載の銅または銅合金のエッチング用組成物。

【請求項8】 下記成分a, b, cおよびdを含む銅または銅合金のエッチング用組成物を過酸化水素水によって銀・塩化銀参照電極基準の酸化還元電位を400 ~ 660 mV、温度を40 ~ 50℃に保持することを特徴とする銅または銅合金のエッチング方法。

a) 塩化第2銅

b) 塩酸

c) 下記化学式 (I) で示される2-アミノベンゾチアゾール系化合物

【化4】

関する。

【0002】

【従来の技術】 フォトリソグラフィによって金属を加工する技術は、電子部品を始めとして様々な産業分野で利用されている。特に電子部品については、科学技術の進歩に連れてますます微細化が促進され、より高度な加工技術が要求されるようになっている。

【0003】 半導体リードフレームを例にとれば、半導体の集積度が増すにつれ、ピン間隔の狭い多ピンのリードフレームが要求されている。また、プリント配線基板についても、実装される電子デバイスの小形化により、さらに細線化した配線パターンが必要とされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、腐食液を利用した湿式化学エッチングは、被加工材の表面に耐酸性の樹脂フィルムで所望のパターンを形成し、露出した金属部分を溶解除去することによって行われるが、腐食反応が被加工材の表面に対して垂直方向にだけでなく、水平方向にも進むため、露出した金属部分より余計に除去さ

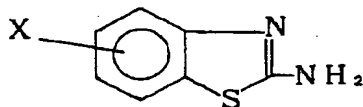
れることになる。

【0005】この現象をサイドエッチと呼んでいるが、微細加工に対応するためには、これを最小限に止めなければならない。すなわち、水平方向への腐食作用を抑制し、垂直方向へ選択的に腐食を進行させるようにすることが必要である。

【0006】通常、湿式化学エッチングでは、板厚より小さい口径はあけられないとされており、微細なパターンをエッチングするためには、被エッチング材の厚みを薄くする方法がとられている。先のリードフレームの場合、電気伝導性と熱放散性の点から銅合金が材料として多く用いられているが、板厚を薄くすると強度が弱くなる欠点がある。

【0007】最近では銅の特性を生かした強度の高い材料が開発されているが、エッチング性については逆に難しくなる傾向にある。またプリント配線基板についても、電解銅箔または圧延銅箔をインシュレートした銅張積層板が多用されているが、細線パターン用には銅箔厚さの薄いものが使用される傾向がある。これも電流効率からは導体断面積が大きいほうが有利とされている。

【0008】銅および銅合金に対して、薬剤によってサイドエッチを抑制して微細化に対応する方法は従来から試みられており、たとえば、特開昭61-56284で*



【0013】ただし、X: H, NO₂, CH₃O, Cl
d) 下記化学式 (II) で示されるポリエチレングリコール

【0014】

【化8】

HO(CH₂CH₂O)_nH (II)

ただし、n=1~130

また本発明は、下記成分eを含むことを特徴とする。

【0015】e) 下記化学式 (III) で示されるポリアミン化合物およびその塩酸塩、硫酸塩およびリン酸塩

【0016】

【化9】

H₂N(CH₂CH₂NH)_nH (III)

ただし、n=1~5

また本発明は、成分aの塩化第2銅を100~300g/L含有することを特徴とする。

【0017】また本発明は、成分bの塩酸を遊離塩酸として50~100g/L含有することを特徴とする。

【0018】また本発明は、成分cの2-アミノベンゾチアゾール系化合物を0.05~0.2重量%含有する

*は塩化第2銅水溶液にフッ素系界面活性剤を配合したエッチング用組成物がある。また、特公平2-46672には、塩化第2銅水溶液に芳香族スルホン酸系の界面活性剤を配合したエッチング用組成物が見られる。これらの組成物は、界面活性剤の金属表面の濡れ性向上を利用して、エッチング速度の向上と微細パターンへの対応を図ったものであるが、サイドエッチの抑制の点からは十分とは言えない。

【0009】本発明の目的は、サイドエッチを抑制し、微細パターン化に対応することができる銅または銅合金のエッチング用組成物およびその方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記成分a, b, cおよびdを含むことを特徴とする銅または銅合金のエッチング用組成物である。

【0011】a) 塩化第2銅

b) 塩酸

c) 下記化学式 (I) で示される2-アミノベンゾチアゾール系化合物

【0012】

【化7】

(III)

ことを特徴とする。

【0019】さらに本発明は、成分dのポリエチレングリコールを0.02~2.0重量%含有することを特徴とする。

【0020】さらに本発明は、成分eのポリアミン化合物およびその塩を0.01~1.0重量%含有することを特徴とする。

【0021】また本発明は、下記成分a, b, cおよびdを含む銅または銅合金のエッチング用組成物を過酸化水素水によって銀・塩化銀参照電極基準の酸化還元電位を400~660mV、温度を40~50℃に保持することを特徴とする銅または銅合金のエッチング方法である。

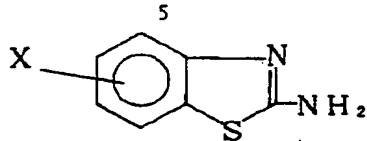
【0022】a) 塩化第2銅

b) 塩酸

c) 下記化学式 (I) で示される2-アミノベンゾチアゾール系化合物

【0023】

【化10】



(I I I)

【0024】ただし、X: H, NO₂, CH₃O, Cl
d) 下記化学式 (I I) で示されるポリエチレングリコ
ール

【0025】

【化11】

HO (CH₂CH₂O)_n H (I I)

ただし、n=1~130

さらにまた本発明は、前記銅または銅合金のエッチング
用組成物が下記成分 e を含むことを特徴とする。

【0026】e) 下記化学式 (I I I) で示されるポリ
アミン化合物およびその塩酸塩、硫酸塩およびリン酸塩

【0027】

【化12】

H₂N (CH₂CH₂NH)_n H (I I I)

ただし、n=1~5

【0028】

【作用】本発明に従えば、成分 a の塩化第2銅のエッチ
ング組成物（以下、組成物と略す）中の濃度は100~
300 g/L が好ましく、さらに好ましくは140~2
60 g/L である。100 g/L 未満ではエッチング速
度が遅く、表面粗さも大となり、微細化には対応できな
い。また、300 g/L より高いとエッチングの速度が
遅くなって制御しにくく、実用的ではない。

【0029】成分 b の塩酸が遊離塩酸として、組成物中
に50~100 g/L の範囲にあることが好ましく、さ
らに好ましくは70~90 g/L の範囲である。50 g
/L 未満では線幅の均一性が得難く、90 g/L より高
いとレジストの密着性に対する影響が大きく、サイドエ
ッチを大きくするため微細化には対応しにくい。

【0030】前記化学式 (I) で示される成分 c の2-
アミノベンゾチアゾール系化合物の具体例としては、2-
アミノベンゾチアゾール、2-アミノ-6-クロロベ
ンゾチアゾール、2-アミノ-6-ニトロベンゾチアゾ
ール、2-アミノ-6-メトキシベンゾチアゾールなど
が挙げられる。これらの化合物の組成物中の好ましい濃
度は0.05~0.2重量%の範囲であり、さらに好ま
しくは0.1~0.2重量%の範囲である。0.05重
量%未満ではサイドエッチの抑制効果が得難く、また
0.2重量%より多いと、エッチング速度を遅くするの
で好ましくない。

【0031】前記化学式 (I I) で示される成分 d のポリ
エチレングリコールとしては、エチレングリコール、
ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよび
平均分子量6000 (n=130) までのポリエチレン
グリコールがある。nが130を越えれば、組成物に溶

解しにくくなる。これらの化合物の組成物中の濃度の好
ましい範囲は0.02~2.0重量%であり、さらに好
ましくは0.1~1.0重量%である。0.02重量%
未満では成分 c の化合物との併用効果が乏しく、所望の
効果を得難い。また2.0重量%より多いと、経済的で
はない。

【0032】前記化学式 (I I I) で示される成分 e の
ポリアミン化合物およびその塩の n は1~5が好まし
い。nが6以上だと、組成物に溶解しにくくなるため
である。成分 e として、具体的にはエチレンジアミン、ジ
エチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラ
エチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンおよび
これらの塩酸塩、硫酸塩およびリン酸塩が挙げられる。
これらの化合物の組成物中の好ましい濃度は0.01~
1.0重量%の範囲であるが、さらに好ましくは0.0
5~1.0重量%の範囲である。0.01重量%未満で
は成分 c および成分 d との併用効果が得にくく、所望の
効果を発揮し難い。1.0重量%より多いと効果の向上
度合いが少なく、経済的ではない。

【0033】塩化第2銅水溶液によるエッチングでは、
通常、過酸化水素水を添加して液の疲労によるエッチ
ング速度の低下を防止するとともに、液の再生を同時に
行っている。本発明では、上記の組成物の酸化還元電位を
銀・塩化銀参照電極基準で400~660 mV、温度は
40~50℃の範囲に保持することを特徴としている。
酸化還元電位は440~660 mVの範囲であることが
さらに好ましい。400 mV 未満ではエッチング速度が
極めて遅く、660 mV より高いと過酸化水素水の添加
量が過剰となり、どちらの場合も経済的ではない。ま
た、温度が40℃より低いとエッチング速度が極めて遅
く、50℃より高いと塩酸が揮散するため好ましくな
い。

【0034】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて具体的
に説明する。

【0035】実施例

樹脂基板の片面に銅箔を積層した縦横各200 mmの銅
張積層板（銅箔厚み35 μm）に厚さ35 μmのドライ
フィルムレジストによってライアンドスペース50 μm
のパターンを施し、温度45℃、スプレー圧力1.5 k
g/cm² の条件でエッチングを行った。なお、次の方
法によってエッチング速度およびサイドエッチ量を求
め、試験の結果の評価を行った。

【0036】図1は、実施例の評価方法を説明するため
に用いられる銅張積層基板である試験基板4の断面図で

ある。

【0037】評価方法

図1に示されるように、樹脂基板6上に銅箔5が積層された試験基板4上に、幅W4のパターンをフォトリソスト7によって形成する。前述の温度およびスプレー圧力条件でエッチングを行い、銅箔5とフォトリソスト7とが接している幅をW3とし、銅箔5と樹脂基板6とが接している幅をW4dとする。

【0038】エッチング速度(ER)

エッチング後に樹脂基板6と接触する銅箔5の幅W4dがフォトリソスト7のパターン幅W4と一致した点をエッチングの終了点とし、銅箔5とフォトリソスト7とが接している幅W3をその状態に至る時間で除した値をエ*

*エッチング速度とした。単位は $\mu\text{m}/\text{min}$ で表す。

【0039】サイドエッチ量(両側)

前述の終了点で、フォトリソスト7と接触している銅箔5の幅W3と、フォトリソスト7のパターン幅W4との差をサイドエッチ量とした。サイドエッチ量は、数1で求められ、単位は μm である。

【0040】

【数1】サイドエッチ量=W4-W3

実施例の評価結果を表1に示した。エッチング組成物は、表1に示す濃度を有するように成分a～eを水に溶解して調整した。

【0041】

【表1】

番 号		エッチング組成物					性能評価結果	
		(g/L)		(wt%)			BR	サイドエッチ量
		(a)CuCl ₂	(b)HCl	(c)	(d)	(e)		
本 発 明	1	140	50	c1: 0.1	d1: 1.0	e1: 1.0	16.8	6.9
	2	140	50	c2: 0.1	d1: 1.0	e2: 0.5	16.7	6.1
	3	140	90	c3: 0.05	d1: 1.0	e3: 0.1	17.0	6.9
	4	140	90	c1: 0.1	d1: 1.0	e4: 0.05	17.2	6.7
	5	260	50	c2: 0.1	d1: 0.5	e2: 1.0	17.2	6.2
	6	260	50	c3: 0.05	d2: 0.5	e3: 0.1	17.3	6.4
	7	260	90	c1: 0.1	d3: 0.5		17.5	6.6
	8	260	90	c1: 0.1	d2: 2.0		17.3	6.3
比 較 例	9	140	50	ナトリウムスルホン酸 : 1.0			16.4	11.3
	10	260	50	フェノールスルホン酸 : 1.0			17.0	11.0
	11	140	90	パーフルオロアルキルエーテルスルホン酸 : 0.1			16.2	11.7

c1:2-アミノベンゾチアゾール

d1:ジエチレングリコール

e1:ジエチレントリアミン塩酸塩

c2:2-アミノ-6-メトキシベンゾチアゾール

d2:トリエチレングリコール

e2:トリエチレントリアミン塩酸塩

c3:2-アミノ-6-ニトロベンゾチアゾール

d3:PEG 4000

e3:トリエチレンペンタミン硫酸塩

e4:ペンタエチレンヘキサミンリン酸塩

【0042】以上のように本実施例によれば、本発明に従うエッチング組成物を用いてエッチングを行った結果と、従来のエッチング組成物を用いて行った比較例とを比較すれば、エッチング速度を低下させることなく、維持した状態で、サイドエッチ量のはるかに小さくなっていることがわかる。これはスプレーを用いてエッチングを行うため、スプレー圧力の高い、スプレー噴霧方向にエッチングが促進され、サイドエッチが抑制されるためである。

【0043】実施例では、銅張積層板の場合を例示した

けれども、銅および銅合金の薄板や箔に適用できることは無論である。

【0044】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、本発明のエッチング用組成物によって銅および銅合金をエッチングすれば、サイドエッチの少ないエッチング加工が可能であり、プリント配線板などの精密電子部品の微細化に対応することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例を説明する図である。

(6)

特開平6-57453

10

【符号の説明】

4 試験基板

5 銅箔

* 6 樹脂基板

7 フォトリソグ

*

【図1】

